

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191880

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

---

(51)Int.Cl. C08L 53/00  
F25D 23/02  
/(C08L 53/00  
C08L 23:12  
C08L 23:08 )

---

(21)Application number : 10-369604 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
(22)Date of filing : 25.12.1998 (72)Inventor : YAGI KEISUKE

---

### (54) GASKET FOR REFRIGERATOR

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-halogenated resin coping with environmental problems by using a resin composition obtained by mixing polypropylene, a hydrogenated block copolymer, a thermoplastic copolymer and a softner of a paraffin-based process oil, each mixing ratio being in a specific range.

SOLUTION: 15-21 wt.% of polypropylene having MFR of 0.5-10, 25-41 wt.% of a hydrogenated block copolymer having a number average molecular weight of 100,000-200,000, the polymer block thereof comprising an aromatic vinyl compound and a conjugated diene compound as major components, the content of the aromatic vinyl compound being 5-50 wt.% and hydrogenation degree of the diene component being not less than 70%, 12-22 wt.% of a thermoplastic elastomer having xylene-insoluble content of 30-50 wt.% which is a dynamically or statically vulcanized mixture of ethylene- $\alpha$ -olefin(-conjugated diene) copolymer and an olefin-based resin and 26-38 wt.% of a softner having viscosity at 40°C of 200-500 cSt and an aniline point of 130-160°C.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3667129

[Date of registration] 15.04.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-191880

(P2000-191880A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク* (参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	3 L 1 0 2
F 2 5 D 23/02	3 0 5	F 2 5 D 23/02	3 0 5 Z 4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 53/00			
23: 12			
23: 08)			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-369604

(22)出願日 平成10年12月25日(1998. 12. 25)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 八木 敬祐

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

Fターム(参考) 3L102 JA00 KA00 KC11

4J002 BB05Y BB12W BB15Y BP01X

EA016 EA026 GJ02

(54)【発明の名称】 冷蔵庫ガasket

(57)【要約】

【課題】 従来の塩化ビニル樹脂で成形される冷蔵庫ガasketと同じ特性を有するハロゲンを含まない樹脂で成形された冷蔵庫ガasketを提供すること。

【解決手段】 (a) ポリプロピレン、(b) 水添ブロック共重合体、(c) 動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体または、動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体%である熱可塑性エラストマー、(d) パラフィン系プロセスオイル軟化剤、よりなる樹脂を使用した冷蔵庫ガasket

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) メルトフローが0.5から10 g/10 minのポリプロピレンを15から21重量%

(b) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも1個以上と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック体Bの少なくとも1個以上とを有し、且つ、ビニル芳香族化合物の含有率が5から50重量%の範囲にあり、共役ジエン化合物部分の70%以上が水素添加されて、且つ、数平均分子量が10万から20万の水添ブロック共重合体を25から41重量%

(c) 動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体または、動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体でキシレン不溶分が30から50%である熱可塑性エラストマーを12から22重量%

(d) 粘度(40℃)が300から500センチストークスで、アニリン点が130から160℃であるパラフィン系プロセスオイル軟化剤が26から38重量%よりなる樹脂を使用した冷蔵庫ガasket。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン等の有害物質になる可能性が少ない樹脂を使用し環境問題に対応した冷蔵庫ガasketに関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に冷蔵庫ガasketは軟質塩化ビニルが使用されていたが通常冷蔵庫には食料品が貯蔵されており環境ホルモン等で問題になる塩化ビニル樹脂が環境問題となっていた。また冷蔵庫の廃却時には塩化ビニルの中にハロゲンを含むためダイオキシン等の問題があり簡単に焼却出来ない問題があった。それら問題を解決するのに塩化ビニルを使用しない樹脂で検討を行ったが摩耗性、コーナ部の熱溶着性が不十分、表面の粘着性がある等の不具合があるためにノンハロゲン樹脂の用途上の制約が大きく、環境問題等で指摘されている塩化ビニル樹脂で成形される冷蔵庫ガasketの代替が進めないケースがよく発生していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の塩化ビニル樹脂で成形される冷蔵庫ガasketと同じ特性を有する環境ホルモン、ダイオキシン等の環境問題に対応したハロゲンを含まない樹脂で成形された冷蔵庫ガasketを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) メルトフロー(以下MFRと略す。: ASTM-D-1238 L条件、230℃。以下同条件)が0.5から10 g/10 minのポリプロピレンを15から21重量%

(b) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも1個以上と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック体Bの少なくとも1個以上とを有し、且つ、ビニル芳香族化合物の含有率が5から50重量%の範囲にあり、共役ジエン化合物部分の70%以上が水素添加されて、且つ、数平均分子量が10万から20万の水添ブロック共重合体を25から41重量%

(c) 動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体または、動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体でキシレン不溶分(溶出条件; 120℃×20時間浸せき後100メッシュで濾過し100メッシュ残査を処理前の全体の重量で割り百分率を求める。以下ゲル分率という)が30から50%である熱可塑性エラストマーを12から22重量%

(d) 粘度(40℃)が300から500センチストークスで、アニリン点が130から160℃であるパラフィン系プロセスオイル軟化剤が26から38重量%よりなる樹脂を使用した冷蔵庫ガasketである。

【0005】

【発明の実施の形態】樹脂組成中のポリプロピレンは、得られる組成物に良好な外観、耐熱性を付与させる。また、ポリプロピレンの種類としては特に規定せずホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンであってもよい。中でもホモポリプロピレンが耐熱性の面で良好である。そのポリプロピレンは、MFRが0.5から10 g/10 minのものでMFRが0.5 g/10 min未満では組成物全体の流動性が低くなり成形性が悪くなる。また10 g/10 minを越えると水添ブロック共重合体分散不良となり製品外観にブツが発生したり、物性が不安定になり好ましくない。好ましくは、0.5から10 g/10 minである。また添加量は15重量%未満では樹脂組成物全体の流動性が低下し成形性が劣り、21重量%を柔軟性が損なわれるため好ましく無い。必要に応じて上記の特性を損なわない限り造核剤、帯電防止剤、耐候安定剤が含まれているポリプロピレンを使用してもよい。

【0006】樹脂組成中の水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも1個以上と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック体Bの少なくとも1個以上とを有し、且つ、ビニル芳香族化合物の含有率が5から50重量%の範囲にあり、共役ジエン化合物部分の70%以上が水素添加されて得られるものである。この水添ブロック共重合体におけるビニル芳香族化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o, mおよびp-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあげられる。なお、重合体Aはこれらの単独重合体または混合物よりなる重合体である。ま

た、共役ジエン化合物は、1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであり、重合体ブロックBは、これらの単独重合体またはこれらの混合物よりなる重合体である。前記水添ブロック共重合体におけるビニル芳香族化合物の含有率は、5から50重量%である。ビニル芳香族化合物の含有率がこの範囲をはずれると組成物全体の剛性が高くなり柔軟性を維持できなくなる。

【0007】水添ブロック共重合体の数平均分子量 ( $M_n$ ) は100, 000以上、好ましくは、130, 000から200, 000の範囲であり、分子量分布  $M_w/M_n$  は1.0以下 ( $M_w$ : 重量平均分子量)、好ましくは5以下、さらに好ましくは、2以下である。数平均分子量が100, 000未満の場合、十分な耐油性を付与することができない。また数平均分子量が200, 000を越えると極端に流動性が低下し成形出来なくなる。さらに、水添ブロック重合体は、共役ジエン部分の70%以上が水素添加されたものである。共役ジエン部分の水素添加率が70%未満では、極端に耐候性が劣り使用上大きな制約ができ好ましくない。なお水添ブロック共重合体の構造は、線状あるいは分岐状のいずれであってもよい。また、本発明に使用される水添ブロック共重合体は、これをさらに変性させたもの、すなわち、分子末端または分子鎖中に水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の極性基を具備するものもよい。また、ここに使用する水添ブロック共重合体は、数平均分子量が高いため流動性が悪い。よって41重量%を越えると極端に流動性悪くなりまた25重量%未満だと耐油性が損なわれる。好ましくは27から33重量%である。

【0008】本発明で使用される動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体または、動的または静的に加硫されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのブレンド体でキシレン不溶分が30から50%である熱可塑性エラストマーは、熱溶着特性と成形性向上に大きく寄与し、また外観風合いについてもハロゲン樹脂表面状態に酷似する特徴がある。共重合体ゴムにおける $\alpha$ -オレフィン、炭素数3から15のものが適する。非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、及びメチレンノルボルネン等が使用できる。本発明においては入手の容易さ、耐熱特性改良の観点から $\alpha$ -オレフィンとしてはポリプロピレンが適する。従ってゴム成分としては、いわゆるEPDMが好適となる。共重合体ゴムのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン比は、重量比で50/50から90/10、さらに好ましくは、60/40から80/20が適する。

【0009】加硫剤としては通常のゴム用の加硫剤を用いることができ、特に硫黄の他にアルキルフェノール・

ホルムアルデヒド樹脂、ジクミルペルオキシドのような有機過酸化物が特に好適に用いられる。加硫剤の他に加硫助剤、酸化防止剤等を併用してもよい。アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の添加量は共重合ゴム100重量部に対して0.5重量部から15重量部の範囲が強度と加工性のバランスの点で好ましい。有機過酸化物の場合、共重合ゴム100重量部に対して0.05重量部から1重量部の範囲が強度と加工性の点で好ましい。共重合ゴム100重量部に対して、ポリオレフィン系樹脂を5重量部以上含むことが加工性を保つために不可欠である。共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂のブレンド体を動的に、溶融混練させながら、加硫剤を加えて加硫させて本成分(c)が得られる。

【0010】上記の成分(c)のゲル分率(溶出条件: キシレン中で120℃×20時間浸せき後100メッシュで濾過し、100メッシュ残渣を処理前の全体の重量で割り百分率を求める。)は30重量%~50重量%が好ましい。ゲル分率が30重量%未満ではコーナー部の熱溶着性が不十分であり50重量%を越えると急激に摩耗性が低下し不具合が生じる。成分(c)の配合量は、12から22重量%の範囲で選ぶことができる。好ましくは、16から20重量%である。12重量%未満だと熱溶着性が不十分でまた軟化剤で使用されるオイルによる表面の粘着性を押さえられなくなり成型品の外観表面に粘着性が大きくなり好ましくない。また22重量%を越えると極端に強度が低下し摩耗性が低下する欠点がある。

【0011】樹脂組成中の軟化剤は、組成物の軟化と流動性を付与する特性がある。軟化剤の種類としては、相溶性の面からパラフィン系オイルが妥当でブリードの点から粘度(40℃)が300から500センチストークス、アニリン点が130から160℃の範囲のものを使用する必要がある。添加量は、流動性、軟化効果、ブリード、表面のベトツキの点から26から38重量%にする必要がある。好ましくは、30から34重量%である。

【0012】さらに必要に応じて無機充填剤、造核剤、外滑剤、内滑剤、光安定剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、着色剤、表面改質剤を添加してもよい。本発明の組成物を製造する方法としては、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられる一般的な全ての方法を採用できる。基本的には、機械的溶融混練方法であり、これらには単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダー、ブラベンダー、ロール等が用いられる。また、この際溶融混練する温度は180から300℃の中から好適に選ぶことができる。ここで得られた組成物は、熱可塑性であるので一般に使用される熱可塑性樹脂成形機を用いて成形することが可能である。

【0013】これらで得られる樹脂を通常塩化ビニルで使用している押し出し機で成形し冷蔵庫ガasketが成

形できる。それら押し出し成形で得られる成形物を定尺にカットし冷蔵庫鉄板と接触する面の袋にはマグネットを挿入しコーナー部には形状保持させるために発泡体を少し挿入しコーナー部同志を熱溶着させ冷蔵庫ガasketを得る。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例において配合した各成分は、以下の通りである。

<成分a(1)> JPO製ポリプロピレン(MFR=1g/10min)

<成分a(2)> JPO製ポリプロピレン(MFR=15g/10min)

<成分b(1)>旭化成工業(株)製 ポリスチレン-水素添加されたブタジエン-ポリスチレンの構造を有する水添ブロック共重合体(スチレン含有率:30%、水素添加率:70%以上、数平均分子量12万)

<成分b(2)>旭化成工業(株)製 ポリスチレン-水素添加されたブタジエン-ポリスチレンの構造を有する水添ブロック共重合体(スチレン含有率:30%、水素添加率:70%以上、数平均分子量6万)

<成分b(3)>クラレ製 ポリスチレン-水素添加されたイソブレン-ポリスチレンの構造を有する水添ブロック共重合体(スチレン含有率:30%、水素添加率:70%以上、数平均分子量17万)

<成分b(4)>クラレ製 ポリスチレン-水素添加されたイソブレン-ポリスチレンの構造を有する水添ブロック共重合体(スチレン含有率:30%、水素添加率:70%以上、数平均分子量8万)

<成分c(1)>日本合成ゴム(株)製エチレン-プロピレン共重合体(ゲル分率0%)

<成分c(2)>住友化学(株)製オレフィン系熱可塑性樹脂(ゲル分率42%)<成分d(1)>出光興産製パラフィン系プロセスオイル(粘度(40℃)=382センチストークスアニリン点=144℃)

<成分d(2)>出光興産製パラフィン系プロセスオイル(粘度(40℃)=96センチストークスアニリン点=128℃)

<成分d(3)>出光興産製ナフテン系プロセスオイル(粘度(40℃)=238センチストークスアニリン点=90℃)

【0015】上記成分の(a)から(d)をバンバリーミキサーで混練温度220℃で混練しその混練物をロールに通し薄いシート状にした。それを粉碎機で粉碎し角状のペレットを作成し熱可塑性樹脂を得た。それをφ50mm押し出し機を用いて成形し、カット、マグネット挿入、発泡体挿入、コーナー部熱溶着行程を得て冷蔵庫ガasketを得る。

スケットを得る。それから所定のテストピースを切り出し以下に挙げる項目の評価を行った。

【0016】(1)引っ張り強度:JISK6301準拠(引っ張り速度200mm/分)

評価記号と判定基準1

○:10Mpa以上

×:10Mpa未満

(2)成形性と外観:

φ50mm押し出し機での押し出し性とその表面特性の外観を目視及び触感で評価した。

評価記号と判定基準2

○:表面状態にベツツキが無くまた大きな異物等による欠点もなく軟質PVCと同等に成形出来る。

×:表面状態にベツツキがあるかまたは大きな異物欠点があるかまたは軟質PVCと同等に成形できない。

(3)柔軟性:硬度:JISK6301(JISA型、5秒後の値)

評価記号と判定基準3

○:80未満

×:80以上

【0017】(4)コーナー部熱溶着性

押し出しで成形されたもの同士を合わせ熱溶着機で200℃で約1~2分処理後90℃ピール試験で溶着強度を従来の塩化ビニル樹脂の溶着強度との比較で百分率で求めた。

評価記号と判定基準4

○:耐PVC溶着強度比率60%以上

×:耐PVC溶着強度比率60%未満

(5)耐油性:大豆油に浸せきし40℃×48時間で放置。その後の重量変化率を求めた

評価記号と判定基準5

○:重量変化率10%未満

×:重量変化率10%以上

(6)ブリード特性:促進耐候試験(サンシャインウェザー、ブラックパネル温度63℃、雨有り×300hrs)後の試験片表面状態を観察した。

評価記号と判定基準6

○:ブリード無し

×:ブリード有り

(7)冷蔵庫での開閉試験:冷蔵庫にガasketを取り付け1万回/日の割合で20万回開閉試験を行う。

評価記号と判定基準7

○:20万回の開閉試験で異常無し。

×:破れ等の不具合が確認される。

これらの結果を検討結果を表1~3に示した。

【0018】

【表1】

		試験例 1	試験例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合組成比率 %	成分 a (1)	18	18	14	22	20	12
	成分 b (1)	33		35	31	24	42
	成分 b (3)		33				
	成分 c (2)	17	17	17	17	17	17
	成分 d (1)	32	32	34	30	39	22
評価結果							
	コーナ－接着性	○	○	○	○	○	○
	成形性、外観	○	○	×	○	○	×
	柔軟性	○	○	○	×	○	○
	強度、耐摩耗性	○	○	○	○	○	○
	ブリード性	○	○	○	○	○	○
	耐油性	○	○	○	○	×	○
	冷蔵庫開閉試験	○	○	—	×	×	—

【0019】  
【表2】

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
配合組成比率 %	成分 a (1)	18	18	18	18
	成分 b (1)	36	30	38	30
	成分 b (3)				
	成分 c (2)	11	23	19	13
	成分 d (1)	35	29	25	39
評価結果					
	コーナ－接着性	×	○	○	○
	成形性、外観	×	○	×	×
	柔軟性	○	○	○	○
	強度、耐摩耗性	○	×	○	○
	ブリード性	○	○	○	○
	耐油性	○	○	○	○
	冷蔵庫開閉試験	—	×	—	—

【0020】  
【表3】

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
配合組成比率	成分a (1)		18	18	18	18	18
	成分a (2)	18					
	成分b (1)	33			33	33	33
	成分b (2)		33				
	成分b (4)			33			
	成分c (1)				17		
	成分c (2)	17	17	17		17	17
	成分d (1)	32	32	32	32		
	成分d (2)					32	
	成分d (3)						32
評価結果	コーナー溶着性	○	○	○	×	○	○
	成形性、外観	×	○	○	×	×	×
	柔軟性	○	○	○	○	○	○
	強度、耐摩耗性	○	×	×	○	○	○
	ブリード性	○	○	○	○	×	×
	耐油性	○	×	×	○	○	○
	冷蔵庫開閉試験	—	×	×	—	—	—

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、熱溶着等の2次加工が良好で成形品の表面も艶消しでかつ柔軟でべたつきが少なく強度、耐油性等のバランスのとれた成形加工幅の広

い外観良好なノンハロゲン熱可塑性樹脂を使用することで、塩化ビニルで成形される冷蔵庫ガasketと同じ特性をもつ環境問題に対応した冷蔵庫ガasketが得られる。